

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A5

(11)Publication number : 11-314035

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl.

B01J 23/58  
 B01D 53/94  
 B01J 21/10  
 B01J 23/02  
 B01J 23/10  
 B01J 23/38  
 B01J 23/42  
 B01J 23/46  
 B01J 23/54  
 B01J 23/63  
 B01J 23/652  
 B01J 23/89  
 B01J 32/00  
 B01J 35/08  
 B01J 37/00

(21)Application number : 11-036270

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
 TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 15.02.1999

(72)Inventor : YAMASHITA KOICHI  
 TSUJI SHINJI  
 SUGIYAMA MASAHIKO  
 KUNO HISASHI  
 MIYOSHI NAOTO  
 TANI TAKAO  
 TAKATORI KAZUMASA  
 KAMIYA NOBUO

(30)Priority

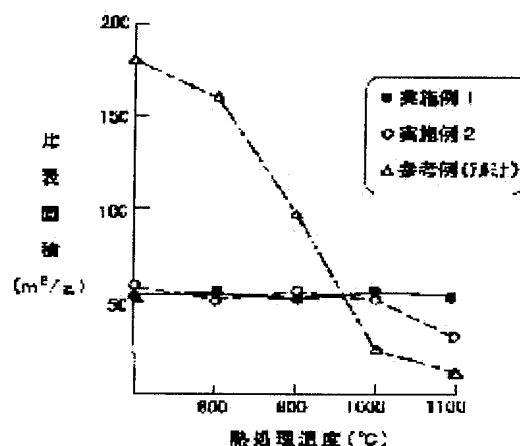
Priority number : 10 52432 Priority date : 04.03.1998 Priority country : JP

## (54) CATALYST CARRIER AND CATALYST, MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a catalyst carrier which can be manufactured without the use of alkoxide and at a low cost and is highly heat-resistant with a high specific area and a catalyst using a catalytic carrier.

**SOLUTION:** A W/O emulsion is prepared which is composed an aqueous solution containing at least one kind of auxiliary metallic element in addition to aluminum as a main component, dispersed into an organic solvent. This W/O emulsion is atomized to be burnt to obtain a composite oxide powder. Thin-walled porous hollow particles with a shell thickness of scores of nm are formed through atomizing and burning, so that an amorphous catalyst carrier with a larger specific surface is created and even after enduring a high temperature, the carrier can maintain a high specific surface. Further, an NO<sub>x</sub> occlusion element is made to be of a composite structure by high dispersion when an alkaline earth metal is used as an auxiliary metallic element. In addition, the catalyst is inhibited from becoming poisoned by sulfur as a fluoccuated sulfate is not generated.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-314035

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58 Z A B A
B 0 1 D 53/94		21/10 A
B 0 1 J 21/10		23/02 A
23/02		23/10 A
23/10		23/38 A

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-36270

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月15日

(31) 優先権主張番号 特願平10-52432

(32) 優先日 平10(1998) 3 月 4 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の 1

(72) 発明者 山下 公一

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

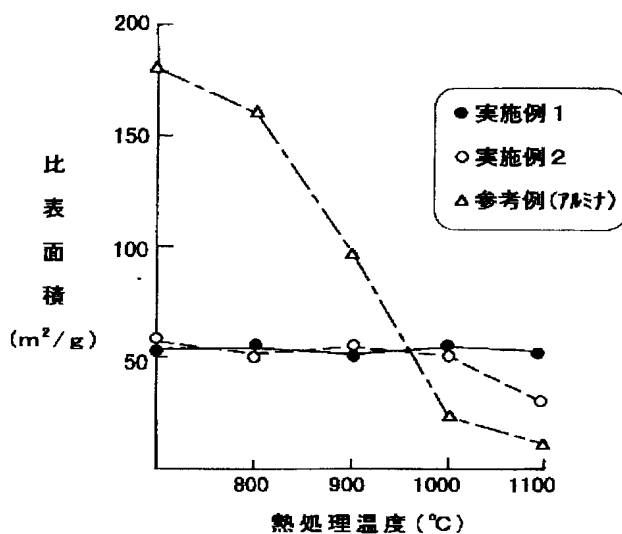
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒担体と触媒及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルコキシドを用いずに製造でき、安価で高比表面積を有し耐熱性に優れた触媒担体と、その触媒担体を用いた触媒を提供する。

【解決手段】 アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを調製し、そのW/O型エマルジョンを噴霧燃焼して複合酸化物粉末を製造する。噴霧燃焼により殻厚が数十nmと非常に肉薄で多孔質の中空状粒子が形成されるため、非晶質で比表面積の大きな触媒担体となり、かつ高温耐久後にも高比表面積を維持することができる。そして助金属元素としてアルカリ土類金属などを用いれば、NO<sub>x</sub> 吸蔵元素を高分散で複合化することができ、凝集した硫酸塩になりにくいため硫黄被毒が抑制される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなることを特徴とする触媒担体。

【請求項2】 前記助金属元素はアルカリ土類金属元素及び希土類元素の少なくとも一方であることを特徴とする請求項1に記載の触媒担体。

【請求項3】 前記助金属元素はマグネシウム以外の金属元素であることを特徴とする請求項1に記載の触媒担体。

【請求項4】 アルミニウムを主成分とし貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなることを特徴とする触媒。

【請求項5】 アルミニウムを主成分とし周期律表のIa族, IIIa族, IVa族, Va族, VIa族, VIIa族, IIb族, Ga, Si, Ge, 及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素と貴金属元素とを含む水溶液を有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなることを特徴とする触媒。

【請求項6】 アルミニウムを主成分とし周期律表のIa族, IIIa族, IVa族, Va族, VIa族, VIIa族, IIb族, Ga, Si, Ge, 及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液を有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなる触媒担体に貴金属を担持したことを特徴とする触媒。

【請求項7】 前記複合酸化物粉末は中空状であることを特徴とする請求項1～6に記載の触媒担体及び触媒。

【請求項8】 前記複合酸化物粉末の粒径は外径が20～2000nmであることを特徴とする請求項7に記載の触媒担体及び触媒。

【請求項9】 アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液を有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなる触媒担体と、  
該触媒担体に担持され酸化ストロンチウム及び酸化バリウムの少なくとも一方に貴金属が担持された構造体と、  
からなることを特徴とする触媒。

【請求項10】 前記助金属元素はアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項9に記載の触媒。

【請求項11】 アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを調製する工程と、該W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程と、よりなることを特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項12】 前記助金属元素はアルカリ土類金属元素又は希土類元素であることを特徴とする請求項11に記載の触媒担体の製造方法。

【請求項13】 前記助金属元素はマグネシウム以外の金属元素であることを特徴とする請求項11に記載の触媒担体の製造方法。

【請求項14】 アルミニウムを主成分とし貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを調製する工程と、該W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程と、よりなることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項15】 アルミニウムを主成分とし周期律表のIIa族, IIIa族, IVa族, Va族, VIa族, VIIa族, IIb族, Ga, Si, Ge, 及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素と貴金属元素とを含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを調製する工程と、該W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程と、よりなることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項16】 アルミニウムを主成分とし周期律表のIIa族, IIIa族, IVa族, Va族, VIa族, VIIa族, IIb族, Ga, Si, Ge, 及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを調製する工程と、該W/O型エマルジョンを噴霧燃焼して複合酸化物粉末を調製する工程と、該複合酸化物粉末に貴金属を担持する工程と、よりなることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項17】 アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを調製する工程と、該W/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより複合酸化物粉末を形成する工程と、酸化ストロンチウム及び酸化バリウムの少なくとも一方に貴金属を担持した構造体を調製する工程と、該複合酸化物粉末に該構造体を担持する工程と、よりなることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項18】 前記助金属元素はアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項17に記載の触媒の製造方法。

【請求項19】 前記複合酸化物粉末は非晶質であることを特徴とする請求項1～18に記載の触媒担体、触媒及びこれらの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガス浄化触媒に用いられる高耐熱性の触媒担体と、その触媒担体を用いた触媒及びそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】例えば特開平7-075735号公報には、非晶質アルミナを主成分とし、それにアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは希土類元素からなるNO<sub>x</sub>吸蔵元素が

含まれた触媒担体が開示されている。この触媒担体によれば、非晶質アルミナが結晶化しない温度において $\text{NO}_x$ 吸蔵元素とアルミナとが安定な化合物を形成しないので、 $\text{NO}_x$ 吸蔵能力の低下が防止される。また、 $\text{NO}_x$ 吸蔵元素が非晶質アルミナ中に高分散状態で混入できるため、 $\text{NO}_x$ 吸蔵元素が硫黄酸化物と反応して硫酸塩を生成した場合でも生成した硫酸塩の粒成長が起こりにくく、硫酸塩の成長による $\text{NO}_x$ 吸蔵能の低下（硫黄被毒）が生じにくい。さらに生成した硫酸塩は微細であるため、還元性雰囲気によって容易に還元され、 $\text{NO}_x$ 吸蔵元素の $\text{NO}_x$ 吸蔵能が復活するという利点を有している。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記した触媒担体は、アルコキシドを原料とするゾルゲル法によって製造されている。しかしながらアルコキシドは高価であり、得られる触媒担体も高価になってしまう。またゾルゲル法で得られた担体粉末は微粒子で構成されているため、1000℃を越えるような高温では粒成長により比表面積が低下する可能性がある。

【0004】本願発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、アルコキシドを用いずに製造でき、安価で高比表面積を有し耐熱性に優れた触媒担体と、その触媒担体を用いた触媒を提供することを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の触媒担体の特徴は、アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなることにある。

【0006】この触媒担体において、助金属元素はアルカリ土類金属元素及び希土類元素の少なくとも一方であることが望ましく、マグネシウムを除くことが望ましい。また本発明の第1の触媒の特徴は、アルミニウムを主成分とし貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなることにある。

【0007】本発明の第2の触媒の特徴は、アルミニウムを主成分とし周期律表のIIa族、IIIa族、IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、IIb族、Ga、Si、Ge、及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素と貴金属元素とを含む水溶液を有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなることにある。

【0008】本発明の第3の触媒の特徴は、アルミニウムを主成分とし周期律表のIIa族、IIIa族、IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、IIb族、Ga、Si、Ge、及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液を有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなる触媒担体に貴金属を担持したことにある。

【0009】本発明の第4の触媒の特徴は、アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液を有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなる触媒担体と、触媒担体に担持され酸化ストロンチウム及び酸化バリウムの少なくとも一方に貴金属が担持された構造体と、からなることにある。

【0010】この第4の触媒においては、助金属元素はアルカリ土類金属であることが望ましい。本発明の触媒担体の製造方法の特徴は、アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程と、よりなることにある。

【0011】この製造方法において、助金属元素はアルカリ土類金属元素及び希土類元素の少なくとも一方であることが望ましく、マグネシウムを除くことが望ましい。本発明の第1の触媒の製造方法の特徴は、アルミニウムを主成分とし貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程と、よりなることにある。

【0012】本発明の第2の触媒の製造方法の特徴は、アルミニウムを主成分とし周期律表のIIa族、IIIa族、IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、IIb族、Ga、Si、Ge、及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素と貴金属元素とを含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程と、よりなることにある。

【0013】本発明の第3の触媒の製造方法の特徴は、アルミニウムを主成分とし周期律表のIIa族、IIIa族、IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、IIb族、Ga、Si、Ge、及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼して複合酸化物粉末を調製する工程と、複合酸化物粉末に貴金属を担持する工程と、よりなることにある。

【0014】貴金属の担持は、貴金属薬液の希釈に水を用いずアルコールなどの有機溶媒を用いることが望ましい。本発明の第4の触媒の製造方法の特徴は、アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより複合酸化物粉末を形成する工程と、酸化ストロンチウム及び酸化バリウムの少なくとも一方に貴金属を担持した構造体を調製する工程と、複合酸化物粉末に構造体を担持する工程と、よりなることにある。

【0015】この第4の触媒の製造方法においては、助金属元素はアルカリ土類金属であることが望ましい。

## 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法で用いているW/O型エマルジョンの噴霧燃焼では、エマルジョン中の一つの分散粒子の径（数nm～数μm）が一つの反応場の大きさとなる。つまり噴霧されたミスト中では、エマルジョン中の分散粒子は有機溶媒からなる油膜に覆われた水相からなるアトマイズ粒子となり、一旦着火されると油膜の燃焼が誘発される。この発熱によって、高温に晒されたアトマイズ粒子内部の水相中の金属が酸化されて複合酸化物粉末が生成する。アトマイズ粒子は微細であるため、それぞれの粒子間で温度分布が発生するのが抑制でき、均質な複合酸化物粉末が得られる。また非晶質の複合酸化物粉末も容易に製造することができる。

【0017】そしてW/O型エマルジョンの分散粒子がアルミニウムを主成分とする場合は、噴霧燃焼により殻厚が数十nmと非常に肉薄で多孔質の中空状粒子が形成されやすい。現時点ではこの原因は明らかではないが、アルミニウムイオンの表面酸化膜形成速度が大きいために、粒子収縮の小さい段階で粒子表面に表面酸化膜が形成され、結果として非常に肉薄の多孔質中空体となると推定される。

【0018】W/O型エマルジョンの噴霧燃焼では、上記のように一つの分散粒子径が一つの反応の場となるが、エマルジョン中の分散粒子径が100nmよりも小さいと表面酸化膜形成前に粒子が完全に収縮してしまい、中空状とはならないため、好ましくない。一方、分散粒子径が10μmよりも大きいと、反応場が大きくなりすぎて不均質になる可能性があり好ましくない。エマルジョン中の分散粒子径が100nm～10μmの範囲であれば、製造される複合酸化物粉末粒子の外径が20～2000nmとなる。

【0019】また噴霧燃焼時の燃焼温度は900℃以下、さらには650～800℃とすることが望ましい。燃焼温度が900℃を超えると生成物の一部が粒成長して結晶質の粉末となり、比表面積が低下するとともに、NO<sub>x</sub>吸蔵元素との安定な化合物が生成して浄化性能が低下するので好ましくない。さらにW/O型エマルジョン中の分散粒子の濃度は、金属換算で0.2～2モル/Lとするのが望ましい。分散粒子の濃度がこの範囲から外れると中空状の複合酸化物粉末となりにくくなる。

【0020】そしてこの製造方法によれば、アルコキシドを用いず安価な金属塩を用いることができるため、非晶質の複合酸化物粉末を安価に製造することができる。本発明の触媒担体は、アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程と、よりなる本発明の製造方法により製造された複合酸化物粉末である。

【0021】この複合酸化物粉末は、中空状の粒子であることが望ましい。これにより高比表面積の触媒担体と

なり、触媒としたときの活性が著しく向上する。またその粒子径は、外径が20～2000nmであることが望ましい。外径が20nmより小さいと中空部が存在しなくなり、2000nmを超える粉末を本発明の製造方法で製造することは困難である。本発明の製造方法によれば、この範囲の粒径をもつ中空状の複合酸化物粉末を容易に製造することができる。

【0022】上記複合酸化物粉末は、結晶質を含んでもよいが、非晶質であることが望ましい。これによりNO<sub>x</sub>吸蔵元素を含む触媒としたときに、NO<sub>x</sub>吸蔵元素と安定な化合物が生成するのが抑制され、NO<sub>x</sub>吸蔵能の低下が防止できる。また上記複合酸化物粉末は、耐熱性にきわめて優れている。すなわち本発明の触媒担体は、1100℃以下であれば熱処理によって比表面積が変化せず、かつ非晶質構造を保持する。これは、中空状粒子となっている点と密接に関連がある。例えば、中実状粒子で比表面積50m<sup>2</sup>/g以上のアルミナを主成分とする粉末を得ようとすると、一次粒子径は約30nm以下である必要がある。一般に小さい粒子は高活性なため、高温中では粒成長し易い。それに対して、上記複合酸化物粉末は非常に肉薄の中空状粒子とすることができるため、粒径数百nm以上でも50m<sup>2</sup>/g以上の比表面積となる。したがって、比表面積の割に粒径が大きく、粒成長しにくい利点を有する。

【0023】このため上記複合酸化物粉末は、50m<sup>2</sup>/g以上の高比表面積と高耐熱性とを両立し、触媒担体として十分な性能を有する。比表面積が50m<sup>2</sup>/g未満では触媒担体としての性能が不十分な場合があり好ましくない。本発明の触媒担体における助金属元素としては特に制限されず、アルミニウムから形成されるアルミナと複合化されることで何らかの好ましい作用を奏するものを用いることができる。例えば周期律表のIIa族、IIIa族、IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、IIb族、Ga、Si、Ge、及びSnから選ばれた少なくとも一種の金属元素を用いることができる。このうち例えばTi、ZrあるいはSiなどを用いれば、アルミナと複合化した多孔質の複合担体を形成することができる。また、アルカリ土類金属及び希土類元素から選択することも好ましい。アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素はNO<sub>x</sub>を吸蔵する性質があるため、NO<sub>x</sub>吸蔵分解型の触媒担体には必要な元素である。しかしながら、アルカリ金属は熱処理によって移動し易いため、耐熱性の点で問題がある。また、アルカリ土類金属の中でもイオン半径が小さいマグネシウムも耐熱性の点で問題があるので本発明では用いないことが好ましい。

【0024】そして本発明の触媒担体は、W/O型エマルジョンの噴霧燃焼法で製造され原料として金属塩を用いているため、従来の非晶質の触媒担体と比べて安価となる。本発明の第1の触媒は、アルミニウムを主成分とし貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなる

10

20

30

40

50

W/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程とを行うことにより製造された複合酸化物粉末である。

【0025】この複合酸化物粉末は、アルミナと貴金属とが複合化して構成され、貴金属による触媒作用が発現する。そしてこの複合酸化物粉末は、上記した触媒担体と同様に非晶質で中空状であることが望ましい。これにより高比表面積となるため活性が高く、かつ高温時においても比表面積の低下が抑制されているため貴金属の粒成長が抑制され耐久性が向上する。また貴金属はアルミナ中に高分散して保持されているため、活性が高く粒成長も抑制される。

【0026】貴金属としては、Pt, Rh, Pd, Ir及びRuから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。また本発明の第2の触媒は、アルミニウムを主成分とし周期律表のIIa族, IIIa族, IVa族, Va族, VIa族, VIIa族, IIb族, Ga, Si, Ge, 及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素と貴金属元素とを含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼する工程を行うことにより製造された複合酸化物粉末である。

【0027】この複合酸化物粉末では、アルミニウムと助金属元素と貴金属の少なくとも3元素が複合化され、助金属元素が例えばアルカリ土類金属又は希土類元素であればNO<sub>x</sub>吸蔵能が発現され、貴金属により触媒活性が発現される。また助金属元素として用いられたアルカリ土類金属又は希土類元素は、複合酸化物中に原子状に高分散しているため凝集した硫酸塩となりにくい。したがって硫黄被毒が抑制され耐久性に優れたNO<sub>x</sub>吸蔵分解型触媒とすることができる。したがって第2の触媒はNO<sub>x</sub>吸蔵分解型触媒としてきわめて有用である。

【0028】またこの複合酸化物粉末は、上記した触媒担体と同様に非晶質の中空状であることが望ましく、粒子径は外径が20~2000nmであることが望ましい。これにより高比表面積となるため活性が高く、かつ高温時においても比表面積の低下が抑制されているため貴金属の粒成長が抑制され耐久性が向上する。そして助金属元素を貴金属と複合化させることにより、貴金属の分散安定性が向上するという効果もある。なお貴金属としては、Pt, Rh, Pd, Ir及びRuから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0029】本発明の第3の触媒は、アルミニウムを主成分とし周期律表のIIa族, IIIa族, IVa族, Va族, VIa族, VIIa族, IIb族, Ga, Si, Ge, 及びSnから選ばれた少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼して複合酸化物粉末を調製する工程と、複合酸化物粉末に貴金属を担持する工程を行うことにより製造された複合酸化物粉末である。

【0030】この複合酸化物粉末では、アルミニウムと

助金属元素とが複合化され、それに貴金属が担持されている。助金属元素が例えばアルカリ土類金属又は希土類元素であればNO<sub>x</sub>吸蔵能が発現され、貴金属により触媒活性が発現される。したがって第3の触媒もNO<sub>x</sub>吸蔵分解型触媒として有用である。またこの複合酸化物粉末は、上記した触媒担体と同様に非晶質の中空状であることが望ましく、粒子径は外径が20~2000nmであることが望ましい。これにより高比表面積となるため活性が高く、かつ高温時においても比表面積の低下が抑制されているため貴金属の粒成長が抑制され耐久性が向上する。

【0031】また助金属元素として用いられたアルカリ土類金属又は希土類元素は、複合酸化物中に原子状に高分散しているため凝集した硫酸塩となりにくい。したがって硫黄被毒が抑制され耐久性に優れたNO<sub>x</sub>吸蔵分解型触媒とすることができる。なお貴金属としては、Pt, Rh, Pd, Ir及びRuから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0032】また、複合酸化物粉末に貴金属を担持する場合、貴金属薬液の希釈に水を用いずアルコールなどの有機溶媒を用いることが望ましい。水を用いると複合酸化物粉末中の水可溶成分が溶出して中空構造が破壊される場合があるからである。さらに本発明の第4の触媒は、アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液を有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなる触媒担体と、触媒担体に担持され酸化ストロンチウム及び酸化バリウムの少なくとも一方に貴金属が担持された構造体と、から構成されている。

【0033】触媒担体としては、前記した本発明の触媒担体と同一のものであり、この触媒の最大の特徴は構造体を上記触媒担体に担持したところにある。構造体は、酸化ストロンチウム及び酸化バリウムの少なくとも一方に貴金属が担持されている。この構造体中では、担持されている貴金属イオン又はクラスターは1000℃の高温下でもきわめて安定であり、10nm以下の粒径で安定して存在する。また触媒担体と構造体とは反応しにくい。したがって本発明の第4の触媒は、1000℃で耐久試験を行った後でも構造体は触媒担体に安定して担持され、かつ貴金属も粒成長が抑制されているので、耐久性にきわめて優れている。

【0034】第4の触媒において、触媒担体中の助金属元素としてはアルカリ土類金属が特に望ましい。これにより触媒担体と構造体との親和性が高くなるため、構造体の担持安定性が向上する。しかし触媒担体と構造体とは反応しにくい。また助金属元素として用いられたアルカリ土類金属は、触媒担体中に原子状に高分散しているため凝集した硫酸塩となりにくい。したがって硫黄被毒が抑制され耐久性に優れたNO<sub>x</sub>吸蔵分解型触媒とすることができる。なお貴金属としては、Pt, Rh, Pd, Ir及び

Ruから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

【0035】構造体を触媒担体に担持するには、実施例に示すように、触媒担体粉末の存在下で構造体を形成することで、容易に行うことができる。上記した触媒担体及び4種類の触媒において、助金属元素の量はアルミニウム100モルに対して5～50モルとすることが望ましく、貴金属の量は複合酸化物粉末 100 g に対して 0.5～5 g とすることが望ましい。助金属元素の量が少なすぎると複合化した効果が得られず、多すぎると触媒活性が低下するようになる。また貴金属量が少なすぎると触媒活性が低くなり、多すぎても触媒活性が飽和するとともに余分な貴金属が無駄になる。

【0036】本発明の製造方法で使用する各金属元素の原料としては、塩類が用いられる。金属硝酸塩、金属酢酸塩、金属硫酸塩、金属塩化物塩、あるいは錯塩など、水溶性の金属塩であればよい。W/Oエマルジョンは、有機溶媒と上記の金属塩の水溶液とを分散剤を介して攪拌することで形成できる。使用する有機溶媒としては、ヘキサン、オクタン、ケロシン、ガソリンなど、水溶液とW/Oエマルジョンを形成可能な有機溶媒であればよい。

【0037】また使用する分散剤の種類および添加量は特に限定されない。カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれでもよく、水溶液、有機溶媒の種類および必要とするエマルジョンの分散粒子径に応じて、分散剤の種類および添加量を変化させればよい。このW/Oエマルジョンの噴霧燃焼法では、金属塩を含む溶液から直接複合酸化物粉末が合成できる。したがって、ゾルゲル法のように高価なアルコキシド原料を必要とせず、又乾燥、仮焼、粉碎等の工程が不要なので、簡略された工程で低コストで製造することができる。また非晶質の中空状粒子を容易に形成することができる。

【0038】W/Oエマルジョンの噴霧燃焼雰囲気は特に限定しないが、酸素が充分でないと不完全燃焼によって有機溶媒中の炭素成分が残留する恐れがある。したがって、エマルジョン中の有機溶媒が完全燃焼できる程度の酸素（空気）を供給することが望ましい。本発明で得られる中空状粒子は、殻厚にもよるが、球状中実粒子の5～10倍以上の比表面積を有する。したがって、同一比表面積の中実粒子と比較して粒径が大きく扱いやすくなり、触媒担体として、あるいは排ガス浄化用触媒として有用である。

【0039】

【実施例】以下、実施例により具体的に説明する。

（実施例1）市販硝酸アルミニウム9水和物を脱イオン水に溶解させて作製した0.01～2モル/Lの硝酸アルミニウム水溶液と、市販硝酸バリウムを脱イオン水に溶解させて作製した0.01～0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液をアルミニウムとバリウムのモル比がAl/Ba=12/1

となるように所定量ずつ混合して水相とした。有機溶媒には、市販のケロシンを用いた。

【0040】分散剤としては、太陽化学（株）製「サンソフト No.818H」を用いた。添加量はケロシンに対して5～10重量%とした。この分散剤入りのケロシンを油相とした。水相と油相は、水相/油相=40～70/60～30（容量%）となるように混合した。混合溶液を、ホモジナイザを用いて1000～20000rpmの回転数で5～30分間攪拌することにより、W/O型エマルジョンを得た。なお、光学顕微鏡観察の結果から、上記のエマルジョン中の分散粒子径は、約1～2μmであった。

【0041】上記で作製したW/O型エマルジョンを、特開平 7-81905号に記載のエマルジョン燃焼反応装置を用いて噴霧して油相を燃焼させるとともに水相に存在する金属イオンを酸化して複合酸化物粉末を形成した。この合成は、噴霧したエマルジョンが完全燃焼し、かつ火炎温度が650～800℃の一定温度になるように、エマルジョンの噴霧流量、空気量（酸素量）などを制御した状態でおこなった。得られた粉末を反応管後部に設置したバグフィルターで回収した。

【0042】回収粉末を電気炉中に保持し、大気中 800℃、900℃、1000℃及び1100℃の4水準でそれぞれ4時間の熱処理を行った。そして熱処理前後の複合酸化物粉末の比表面積をBET法で測定し、熱処理による比表面積変化を評価した。

（実施例2）実施例1で作製した硝酸アルミニウム水溶液と、市販の硝酸マグネシウム6水和物を脱イオン水に溶解させて作製した0.1～2モル/Lの硝酸マグネシウム水溶液を、アルミニウムとマグネシウムのモル比がAl/Mg=12/1となるように所定量ずつ混合して水相とした。その他は、実施例1と同じ条件で複合酸化物粉末を合成し、実施例1と同様に熱処理して比表面積変化を評価した。

【0043】（参考例）市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を、実施例1と同様にして熱処理して比表面積変化を評価した。図1に、実施例1、実施例2で合成した複合酸化物粉末及び参考例のアルミナ粉末の熱処理による比表面積の変化を示す。参考例のアルミナは800℃以上の熱処理によって比表面積が急激に低下しているのに対し、実施例1及び実施例2の複合酸化物粉末は1000℃の熱処理でも安定した耐熱性を示していることがわかる。

【0044】しかし実施例1では1100℃までの熱処理温度によって比表面積が変化しないのに対して、実施例2では1000℃までは実施例1とほぼ同等であるが、1100℃の熱処理により比表面積が低下している。また、これらの粉末の結晶相を粉末X線回折法で調べたところ、実施例1の複合酸化物粉末は熱処理しても非晶質を維持していたのに対して、実施例2の複合酸化物粉末は1100℃の熱処理によってスピネル相等の結晶相が現れた。したがって助金属元素としては、マグネシウムよりバリウムの

方が好ましいといえる。

【0045】（実施例3）硝酸アルミニウム水溶液と硝酸バリウム水溶液の混合比（モル比）をAl/Ba=4/1に変更する以外には、実施例1と同様の方法で複合酸化物粉末を合成し、同様に熱処理を実施した。その結果、比表面積は $51\text{m}^2/\text{g}$ であり、 $1100^\circ\text{C}$ まで比表面積および結晶構造の変化がないことを確認した。

【0046】（実施例4）硝酸アルミニウム水溶液と硝酸バリウム水溶液の混合比（モル比）をAl/Ba=24/1に変更する以外には、実施例1と同様の方法で複合酸化物粉末を合成し、同様に熱処理を実施した。その結果、比表面積は $60\text{m}^2/\text{g}$ であり、 $1100^\circ\text{C}$ まで比表面積及び結晶構造の変化がないことを確認した。

【0047】（実施例5）実施例1で作製した硝酸アルミニウム水溶液と、市販硝酸ストロンチウムを脱イオン水に溶解させた0.01~2モル/Lの硝酸ストロンチウム水溶液を、アルミニウムとストロンチウムのモル比がAl/Sr=12/1となるように所定量ずつ混合して水相とした。それ以外は実施例1と同様のプロセスで複合酸化物粉末を合成し、同様に熱処理を実施した。その結果、比表面積は $55\text{m}^2/\text{g}$ であり、 $1100^\circ\text{C}$ まで比表面積及び結晶構造の変化がないことを確認した。

【0048】（実施例6）実施例1で作製した硝酸アルミニウム水溶液と、市販硝酸ランタン6水和物を脱イオン水に溶解させた0.01~2モル/Lの硝酸ランタン水溶液を、アルミニウムとランタンのモル比がAl/La=12/1となるように所定量ずつ混合して水相とした。それ以外は実施例1と同様のプロセスで複合酸化物粉末を合成し、同様に熱処理を実施した。その結果、比表面積は $52\text{m}^2/\text{g}$ であり、 $1100^\circ\text{C}$ まで比表面積及び結晶構造の変化がないことを確認した。

【0049】（実施例7）0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 g と、0.72モル/Lの硝酸アルミニウム水溶液 500 g との混合水溶液に、6.215 g のジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616重量%）を加え、均一になるまで攪拌して混合溶液を調製した。一方、352 g のケロシンに 21.12 g の乳化剤（太陽化学（株）製「サンソフトNo.818H」）を溶解し、ホモジナイザにより回転数10000rpmで攪拌しながら、上記の混合溶液全量を少しずつ添加した。全量添加後、10分間そのままホモジナイザにより攪拌を続け、W/O型エマルジョンを調製した。なお光学顕微鏡観察によれば、W/O型エマルジョン中の分散粒子径は約 $1\sim 2\mu\text{m}$ であった。

【0050】得られたW/O型エマルジョンを、実施例1と同様にして噴霧燃焼させ、得られた複合酸化物粉末をバグフィルターで回収した。この複合酸化物粉末を大気中にて $800^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $48\text{m}^2/\text{g}$ であった。この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Ba : Al : O = 0.04903 : 1.000 : 12.00 : 19.00 (Pt含有量 1.250

重量%)である。

【0051】（実施例8）0.72モル/Lの硝酸アルミニウム水溶液 500 g に 4.970 g のジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616重量%）を加えて均一になるまで攪拌して混合溶液を調製した。一方、294 g のケロシンに 17.64 g の乳化剤（太陽化学（株）製「サンソフトNo.818H」）を溶解し、ホモジナイザにより回転数10000rpmで攪拌しながら、上記の混合溶液全量を少しずつ添加した。全量添加後、10分間そのままホモジナイザにより攪拌を続け、W/O型エマルジョンを調製した。なお光学顕微鏡観察によれば、W/O型エマルジョン中の分散粒子径は約 $1\sim 2\mu\text{m}$ であった。

【0052】得られたW/O型エマルジョンを、実施例7と同様にして噴霧燃焼させ、複合酸化物粉末をバグフィルターで回収した。この複合酸化物粉末を大気中にて $800^\circ\text{C}$ で3時間熱処理した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $61\text{m}^2/\text{g}$ であった。この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Al : O = 0.00653 : 2.000 : 3.000 (Pt含有量 1.250重量%)である。

【0053】（実施例9）1.0モル/Lの硝酸アルミニウム水溶液 500 g に 1.170 g の $\text{SiO}_2$ 粉末と、8.746 g のテトラアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616重量%）を加えて均一になるまで攪拌して混合溶液を調製した。そして実施例7と同様にしてW/Oエマルジョンを調製し、同様に噴霧燃焼し回収粉末を熱処理した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $71\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0054】この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Si : Al : O = 0.04305 : 1.000 : 12.00 : 20.00 (Pt含有量1.25重量%)である。

（実施例10）0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 g の代わりに 0.3モル/Lの硝酸ニッケル水溶液 100 g を用い、6.215 g のジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616重量%）の代わりに 5.577 g のジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616重量%）を用いたこと以外は実施例7と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $43\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0055】この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Ni : Al : O = 0.04399 : 1.000 : 12.00 : 19.00 (Pt含有量1.25重量%)である。

（実施例11）0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 g の代わりに 0.3モル/Lの四塩化チタン水溶液 100 g を用い、6.215 g のジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616重量%）の代わりに 4.594 g の $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液（Rh濃度 4.616重量%）を用いたこと以外は実施例7と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $52\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0056】この触媒の構成は、元素のモル比でRh : T



i : Al : O = 0.04156 : 1.000 : 12.00 : 20.00 (Rh含有量 0.672重量%) である。

(実施例12) 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 gの代わりに 0.3モル/Lの硝酸ランタン水溶液 100 gを用い、6.215 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) の代わりに 5.146 gのRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.025重量%) を用いたこと以外は実施例7と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は39m<sup>2</sup>/gであった。

【0057】この触媒の構成は、元素のモル比でRh : La : Al : O = 0.05060 : 1.000 : 12.00 : 19.50 (Rh含有量 0.672重量%) である。

(実施例13) 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 gの代わりに 0.3モル/LのMoCl<sub>5</sub>水溶液 100 gを用い、6.215 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) の代わりに 3.869 gの硝酸パラジウム水溶液 (Pd濃度 4重量%) を用いたこと以外は実施例7と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は30m<sup>2</sup>/gであった。

【0058】この触媒の構成は、元素のモル比でPd : Mo : Al : O = 0.04849 : 1.000 : 12.00 : 20.50 (Pd含有量 0.672重量%) である。

(実施例14) 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 gの代わりに 0.3モル/Lの硝酸コバルト水溶液 100 gを用い、6.215 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) の代わりに 3.432 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) と 1.045 gのRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.025重量%) を用いたこと以外は実施例7と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は30m<sup>2</sup>/gであった。

【0059】この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Rh : Co : Al : O = 0.02707 : 0.01028 : 1.000 : 12.00 : 19.00 (Pt含有量 0.769重量%、Rh含有量 0.154重量%) である。

(実施例15) 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 gの代わりに 0.3モル/Lの硝酸第二鉄水溶液 100 gを用い、6.215 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) の代わりに 3.416 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) と 1.041 gのRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.025重量%) を用いたこと以外は実施例7と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は35m<sup>2</sup>/gであった。

【0060】この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Rh : Fe : Al : O = 0.02695 : 0.01023 : 1.000 : 12.00 : 19.00 (Pt含有量 0.769重量%、Rh含有量 0.154重量%) である。

(実施例16) 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 g

の代わりに 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液80 gと 0.3モル/Lの硝酸ランタン水溶液20 gを用い、6.215 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) の代わりに 6.231 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) を用いたこと以外は実施例7と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は59m<sup>2</sup>/gであった。

【0061】この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Ba : La : Al : O = 0.04915 : 0.800 : 0.200 : 12.00 : 19.10 (Pt含有量1.25重量%) である。

(実施例17) 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 gと、0.72モル/Lの硝酸アルミニウム水溶液 500 gを均一になるまで攪拌して混合溶液とした。そしてこの混合溶液を用いて実施例7と同様にしてW/Oエマルジョンを調製し、噴霧燃焼して複合酸化物粉末を回収した。この複合酸化物粉末の比表面積は44m<sup>2</sup>/gであった。

【0062】この複合酸化物粉末を大気中 800℃で3時間熱処理し、次いで大気中1000℃で5時間熱処理した。そして予め脱水された2-プロパノール 120 gと熱処理後の粉末20 gと、5.416 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) を加え、2時間攪拌した後濾過し、2-プロパノールで洗浄した。それを 120℃で24時間乾燥し大気中 500℃で1時間熱処理して本実施例の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は42m<sup>2</sup>/gであった。

【0063】この触媒の構成は、元素のモル比でBa : Al : O = 1.000 : 12.00 : 19.00なる触媒担体にPtが1.25重量%担持されている。

(実施例18) 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 gの代わりに 0.3モル/Lの四塩化チタン水溶液 100 gを用い、5.416 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) の代わりに 4.428 gのRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.035重量%) を用いたこと以外は実施例17と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は56m<sup>2</sup>/gであった。

【0064】この触媒の構成は、元素のモル比でTi : Al : O = 1.000 : 12.00 : 20.00なる触媒担体にRhが0.672重量%担持されている。

(実施例19) 5.416 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) の代わりに、3.332 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) と 1.015 gのRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.035重量%) を用いたこと以外は実施例17と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は50m<sup>2</sup>/gであった。

【0065】この触媒の構成は、元素のモル比でBa : Al : O = 1.000 : 12.00 : 19.00なる触媒担体にPtが0.769重量%、Rhが0.154重量%担持されている。

(実施例20) 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液 100 g

の代わりに 0.3モル/Lの硝酸バリウム水溶液80 gと 0.3モル/Lの硝酸ランタン水溶液20 gを用い、5.416 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) の代わりに、3.332 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) と 1.015 gのRh (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.035重量%) を用いたこと以外は実施例17と同様にして触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は43m<sup>2</sup>/gであった。

【0066】この触媒の構成は、元素のモル比でBa : La : Al : O = 0.800 : 0.200 : 12.00 : 19.10なる触媒担体にPtが 0.769重量%、Rhが 0.154重量%担持されている。

(比較例1) 13.54 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) に50 gのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (BET比表面積 180m<sup>2</sup>/g) を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして 120℃で一昼夜乾燥後、大気中にて 500℃で1時間焼成して、比較例1の触媒を調製した。この触媒では、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にPtが 1.250重量%担持されている。

【0067】(比較例2) 200 gの脱イオン水に 9.857 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) と 2.965 gのRh (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.035重量%) を加え、さらに50 gのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (BET比表面積 180m<sup>2</sup>/g) を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させたこと以外は比較例1と同様にして、比較例2の触媒を調製した。この触媒では、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にPtが 0.910重量%とRhが 0.180重量%担持されている。

【0068】(比較例3) 200 gの脱イオン水に 10.87 gのRh (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.035重量%) を加え、さらに50 gのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (BET比表面積 180m<sup>2</sup>/g) を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させたこと以外は比較例1と同様にして、比較例3の触媒を調製した。この触媒では、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にRhが 0.660重量%担持されている。

【0069】(比較例4) 200 gの脱イオン水に 8.525 gの硝酸パラジウム水溶液 (Pd濃度 4.000重量%) を加え、さらに50 gのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (BET比表面積 180m<sup>2</sup>/g) を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させたこと以外は比較例1と同様にして、比較例4の触媒を調製した。この触媒では、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にPdが 0.680重量%担持されている。

【0070】(比較例5) 200 gの脱イオン水に 16.93 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) を加え、さらに50 gのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (BET比表面積 180m<sup>2</sup>/g) と12.53 gのBaO粉末を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして 120℃で一昼夜乾燥後、大気中にて 500℃で1時間焼成し

て、比較例5の触媒を調製した。この触媒の構成は、元素のモル比でAl/Ba = 6の触媒担体にPtが 1.250重量%担持されている。

【0071】(比較例6) 200 gの脱イオン水に 12.52 gのRh (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.035重量%) を加え、さらに50 gのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (BET比表面積 180m<sup>2</sup>/g) と 6.528 gのTiO<sub>2</sub>粉末を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして 120℃で一昼夜乾燥後、大気中にて 500℃で1時間焼成して、比較例6の触媒を調製した。この触媒の構成は、元素のモル比でAl/Ti = 6の触媒担体にRhが 0.672重量%担持されている。

【0072】(比較例7) 200 gの脱イオン水に 9.309 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) と 2.835 gのRh (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液 (Rh濃度 3.035重量%) を加え、さらに50 gのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (BET比表面積 180m<sup>2</sup>/g) と 5.8717 gのFeO粉末を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして 120℃で一昼夜乾燥後、大気中にて 500℃で1時間焼成して、比較例7の触媒を調製した。この触媒の構成は、元素のモル比でAl/Fe = 6の触媒担体にPtが 0.769重量%、Rhが 0.154重量%担持されている。

【0073】(比較例8) 200 gの脱イオン水に 16.98 gのジニトロジアンミン白金水溶液 (Pt濃度 4.616重量%) を加え、さらに50 gのγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (BET比表面積 180m<sup>2</sup>/g) と10.03 gのBaO粉末と 2.663 gのLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして 120℃で一昼夜乾燥後、大気中にて 500℃で1時間焼成して、比較例8の触媒を調製した。この触媒の構成は、元素のモル比でAl/(Ba 0.8 + La 0.2) = 6の触媒担体にPtが 1.250重量%担持されている。

【0074】<試験・評価>実施例7~20及び比較例1~8の触媒を、常温静水圧プレス (CIP) によって加圧後粉砕し、1.0~1.7mmのペレット状に成形した。それぞれのペレット触媒を常圧流通式の耐久試験装置に配置し、空燃比 (A/F) = 14のリッチモデルガスと A/F = 16のリーンモデルガスを、触媒入りガス温度1000℃でそれぞれ1分間ずつ交互に5時間流す耐久処理を行った。

【0075】耐久処理後の各ペレット触媒 2.0 gを常温流通式反応装置に配置し、ストイキ相当のモデルガスを 5 L/分の流量で流しながら室温から 500℃まで20℃/分の速度で昇温した。昇温時におけるHCとNOの浄化率を略連続的に測定し、50%浄化したときの温度を求めた。結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

		17		18	
		組成 (モル数)	貴金属担持量 (重量%)	50%浄化温度	
				HC °C	NO °C
実 施 例 比 較 例	7	Pt(0.04903)-Ba(1.000)-Al(12.00)-O(19.00)	1.250	280	274
	8	Pt(0.00653)-Al(2.000)-O(3.000)	1.250	312	310
	9	Pt(0.04305)-Si(1.000)-Al(12.00)-O(20.00)	1.250	320	319
	10	Pt(0.04399)-Ni(1.000)-Al(12.00)-O(19.00)	1.250	302	299
	11	Rh(0.04156)-Ti(1.000)-Al(12.00)-O(20.00)	0.672	315	310
	12	Rh(0.05060)-La(1.000)-Al(12.00)-O(19.50)	0.672	320	308
	13	Pd(0.04849)-Mo(1.000)-Al(12.00)-O(20.50)	0.672	344	348
	14	Pt(0.02707)-Rh(0.01028)-Co(1.000)-Al(12.00)-O(19.00)	0.769/0.154	332	319
	15	Pt(0.02695)-Rh(0.01023)-Fe(1.000)-Al(12.00)-O(19.00)	0.769/0.154	322	318
	16	Pt(0.04915)-Ba(0.800)-La(0.200)-Al(12.00)-O(19.10)	1.250	283	286
	17	Pt/Ba(1.000)-Al(12.00)-O(19.00)	1.250	299	296
	18	Rh/Ti(1.000)-Al(12.00)-O(20.00)	0.672	328	303
	19	Pt・Rh/Ba(1.000)-Al(12.00)-O(19.00)	0.769/0.154	280	272
	20	Pt・Rh/Ba(0.800)-La(0.200)-Al(12.00)-O(19.10)	0.769/0.154	308	300
	1	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.250	332	330
	2	Pt・Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91/0.18	314	307
	3	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.660	322	313
	4	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.680	368	386
	5	Pt/BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.250	373	338
	6	Rh/TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.672	432	351
	7	Pt・Rh/FeO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.769/0.154	355	320
	8	Pt/BaO/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.250	369	356

【0077】表1より、貴金属の担持量が同じものどうしを比較すると、表2に示すことが明らかとなる。

【0078】

【表2】

耐久処理後の浄化性能	
実施例7	>比較例5
実施例8	>比較例1
実施例9, 10	>比較例1, 5
実施例11, 12	>比較例3, 6
実施例13	>比較例4
実施例14, 15	>比較例7
実施例16	>比較例8

すなわち、貴金属の担持量が同じ場合、実施例の触媒は比較例に比べて耐久処理後の浄化性能に優れていることが明らかであり、これはW/Oエマルジョンを噴霧燃焼して製造された複合酸化物を用いたことによるものであることが明らかである。

【0079】また表1より、表3に示すように評価される。

【0080】

【表3】

#### 耐久処理後の浄化性能

実施例17>比較例5

実施例18>比較例6

実施例19>比較例2, 7

実施例20>比較例7

すなわち組成が同じ又はほぼ同じ場合でかつ貴金属担持量が同じ場合で比較しても、実施例の触媒は比較例に比べて耐久処理後の浄化性能に優れていることが明らかであり、これはW/Oエマルジョンを噴霧燃焼して製造された複合酸化物を用いたことによる効果であることが明らかである。

【0081】（実施例21）2000 gの脱イオン水に2.95 gの硝酸バリウムを溶解させ、次いで12.5 gのジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度4.00重量%）と、67.7 gのMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oと、199.0 gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加えて溶解させて混合溶液とした。一方、1066 gのクロシンに80 gの乳化剤（太陽化学（株）製「サンソフト No. 818 H」）を溶解し、ホモジナイザにより回転数10000rpmで攪拌しながら、上記の混合溶液全量を少しずつ添加した。全量添加後、10分間そのままホモジナイザにより攪拌を続け、W/O型エマルジョンを調製した。なお光学顕微鏡観察によれば、W/O型エマルジョン中の粒子径は約1～2 μmであった。

【0082】得られたW/O型エマルジョンを、実施例1と同様にして噴霧燃焼させ、複合酸化物粉末をバグフィルターで回収した。この複合酸化物粉末を大気中にて800℃で3時間熱処理し、本実施例の触媒とした。得ら

れた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $69 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Ba : Mg : Al : O = 0.009664 : 0.04252 : 0.9961 : 2.000 : 4.058 (Pt含有量1.25重量%)である。

【0083】(実施例22) 12.5 gのジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度4.00重量%)の代わりに6.59 gのRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O水溶液(Rh濃度4.00重量%)を用いたこと以外は実施例21と同様にして、実施例22の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $65 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0084】この触媒の構成は、元素のモル比でRh : Ba : Mg : Al : O = 0.009664 : 0.04252 : 0.9961 : 2.000 : 4.058 (Rh含有量0.65重量%)である。

(実施例23) 12.5 gのジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度4.00重量%)の代わりに6.82 gのPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液(Pd濃度4.00重量%)を用いたこと以外は実施例21と同様にして、実施例23の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $59 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0085】この触媒の構成は、元素のモル比でPd : Ba : Mg : Al : O = 0.009664 : 0.04252 : 0.9961 : 2.000 : 4.058 (Pd含有量0.69重量%)である。

(実施例24) 600 gの脱イオン水に29.8 gの硝酸ストロンチウムを溶解させた。次いで12.5 gのジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度4.00重量%)と、42.4 gのMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oと、133.6 gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加えて溶解させて混合溶液とした。この混合溶液を用いたこと以外は実施例21と同様にして、実施例24の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $64 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0086】この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Sr : Mg : Al : O = 0.01439 : 0.7917 : 0.9280 : 2.000 : 4.749 (Pt含有量1.25重量%)である。

(実施例25) 600 gの脱イオン水に10.2 gの硝酸バリウムを溶解させた。次いで12.5 gのジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度4.00重量%)と、2.37 gの硝酸ストロンチウムと、180.1 gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加えて溶解させて混合溶液とした。この混合溶液を用いたこと以外は実施例21と同様にして、実施例25の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $56 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0087】この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Ba : Sr : Al : O = 0.06365 : 0.9745 : 0.2801 : 12.00 : 19.38 (Pt含有量1.25重量%)である。

(実施例26) 3000 gの脱イオン水に23.9 gの硝酸バリウムを溶解させた。次いで12.5 gのジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度4.00重量%)と、187.9 gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加えて溶解させて混合溶液とした。

【0088】一方、1600 gのクロシンに120 gの乳化剤(太陽化学(株)製「サンソフト No. 818H」)を溶解

し、ホモジナイザにより回転数10000rpmで攪拌しながら、上記の混合溶液全量を少しずつ添加した。全量添加後、10分間そのままホモジナイザにより攪拌を続け、W/O型エマルジョンを調製した。そして実施例1と同様に噴霧燃焼し、同様にして実施例26の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $48 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0089】この触媒の構成は、元素のモル比でPt : Ba : Al : O = 0.02379 : 1.095 : 6.000 : 10.14 (Pt含有量1.25重量%)である。

(実施例27) 3000 gの脱イオン水に90.1 gのMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを溶解させ、次いで263.7 gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加えて溶解させて混合溶液とした。

【0090】次に、1600 gのクロシンに120 gの乳化剤(太陽化学(株)製「サンソフト No. 818H」)を溶解し、ホモジナイザにより回転数10000rpmで攪拌しながら、上記の混合溶液全量を少しずつ添加した。全量添加後、10分間そのままホモジナイザにより攪拌を続け、W/O型エマルジョンを調製した。そして実施例1と同様に噴霧燃焼し、同様に焼成して複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末のBET比表面積は $34 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0091】一方、75 gの2-プロパノールと25 gの2-メトキシメタノールを混合し、この混合溶媒中に0.756 gのPt(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>と、1.964 gのBa(OC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>を投入して、環流下で4時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。また、75 gの2-プロパノールと25 gの2-メトキシメタノールを混合し、この混合溶媒中に上記複合酸化物粉末を28.39 g加えて攪拌し、70℃に加熱して分散液を調製した。

【0092】続いて、70℃に保持された上記分散液中に、70℃に加熱された上記アルコキシド溶液を加え、70℃の環流下で3時間攪拌した。その後0.21 gの脱イオン水を添加し、70℃で3時間環流して加水分解・熟成を行った。得られた懸濁液をアスピレータにて100℃で脱脂し、さらに窒素気流中300℃で脱脂した。そして空気中にて500℃で3時間熟成し、実施例27の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $42 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0093】この触媒の構成は、モル比でMg : Al : O = 1.000 : 2.000 : 4.000の触媒担体に、モル比でPt : Ba : O = 0.009634 : 0.03853 : 0.0578の構成の構造体が担持され、Ptの担持量は1.25重量%である。

(実施例28) 3000 gの脱イオン水に8.51 gの硝酸バリウムを溶解させた。次に75.13 gのMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oと24.3 gのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oを加えて溶解させて混合溶液とした。

【0094】次に、1600 gのクロシンに120 gの乳化剤(太陽化学(株)製「サンソフト No. 818H」)を溶解し、ホモジナイザにより回転数10000rpmで攪拌しながら、

ら、上記の混合溶液全量を少しずつ添加した。全量添加後、10分間そのままホモジナイザにより攪拌を続け、W/O型エマルジョンを調製した。そして実施例1と同様に噴霧燃焼し、同様に焼成して複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末のBET比表面積は $32\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0095】一方、75gの2-プロパノールと25gの2-メトキシメタノールを混合し、この混合溶媒中に0.755gの $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ と、1.963gの $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ を投入して、環流下で4時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。また、75gの2-プロパノールと25gの2-メトキシメタノールを混合し、この混合溶媒中に上記複合酸化物粉末を28.36g加えて攪拌し、70℃に加熱して分散液を調製した。

【0096】続いて、70℃に保持された上記分散液中に、70℃に加熱された上記アルコキシド溶液を加え、70℃の環流下で3時間攪拌した。その後0.21gの脱イオン水を添加し、70℃で3時間環流して加水分解・熟成を行った。得られた懸濁液をアスピレータにて100℃で脱脂し、さらに窒素気流中300℃で脱脂した。そして空気中にて500℃で3時間熟成し、実施例28の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $28\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0097】この触媒の構成は、モル比でBa:Mg:Al:O=0.100:0.900:2.000:4.000の触媒担体に、モル比でPt:Ba:O=0.01040:0.04160:0.06239の構成の構造体が担持され、Ptの担持量は1.25重量%である。

(実施例29) 3000gの脱イオン水に7.12gの硝酸ストロンチウムを溶解させた。次に77.65gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と252.4gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解させて混合溶液とした。

【0098】次に、1600gのケロシンに120gの乳化剤(太陽化学(株)製「サンソフト No.818H」)を溶解し、ホモジナイザにより回転数10000rpmで攪拌しながら、上記の混合溶液全量を少しずつ添加した。全量添加後、10分間そのままホモジナイザにより攪拌を続け、W/O型エマルジョンを調製した。そして実施例1と同様に噴霧燃焼し、同様に焼成して複合酸化物粉末を調製した。この複合酸化物粉末のBET比表面積は $29\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0099】一方、75gの2-プロパノールと25gの2-メトキシメタノールを混合し、この混合溶媒中に0.941gの $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ と、1.582gの $\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ を投入して、環流下で4時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。また、75gの2-プロパノールと25gの2-メトキシメタノールを混合し、この混合溶媒中に上記複合酸化物粉末を28.77g加えて攪拌し、70℃に加熱して分散液を調製した。

【0100】続いて、70℃に保持された上記分散液中

に、70℃に加熱された上記アルコキシド溶液を加え、70℃の環流下で3時間攪拌した。その後0.21gの脱イオン水を添加し、70℃で3時間環流して加水分解・熟成を行った。得られた懸濁液をアスピレータにて100℃で脱脂し、さらに窒素気流中300℃で脱脂した。そして空気中にて500℃で3時間熟成し、実施例29の触媒を調製した。得られた触媒粉末は中空状をなし、そのBET比表面積は $33\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0101】この触媒の構成は、モル比でSr:Mg:Al:O=0.100:0.900:2.000:4.000の触媒担体に、モル比でIr:Sr:O=0.009927:0.03971:0.05956の構成の構造体が担持され、Irの担持量は1.23重量%である。

(比較例9) 13.13gのジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度4.00重量%)に50gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(BET比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ )を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして120℃で一昼夜乾燥後、大気中にて500℃で1時間焼成して、比較例9の触媒を調製した。この触媒では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ にPtが1.25重量%担持されている。

【0102】(比較例10) 200gの脱イオン水に11.32gのジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度4.00重量%)と3.02gの $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(Rh濃度3.00重量%)を加え、さらに49.5gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(BET比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ )を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させたこと以外は比較例9と同様にして、比較例10の触媒を調製した。この触媒では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ にPtが0.91重量%とRhが0.18重量%担持されている。

【0103】(比較例11) 200gの脱イオン水に10.99gの $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(Rh濃度3.00重量%)を加え、さらに49.7gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(BET比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ )を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させたこと以外は比較例9と同様にして、比較例11の触媒を調製した。この触媒では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ にRhが0.66重量%担持されている。

【0104】(比較例12) 200gの脱イオン水に8.525gの硝酸パラジウム水溶液(Pd濃度4.00重量%)を加え、さらに49.7gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(BET比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ )を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させたこと以外は比較例9と同様にして、比較例12の触媒を調製した。この触媒では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ にPdが0.68重量%担持されている。

【0105】(比較例13) 200gの脱イオン水に1.069gの四塩化イリジウムを加え、さらに49.4gの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(BET比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ )を加えて、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させたこと以外は比較例9と同様にして、比較例13の触媒を調製した。この触媒では、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ にIrが1.23重量%担持されている。

【0106】(比較例14) 1000gの2-プロパノールに

0.756 g の  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  と、 2.161 g の  $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  と、 28.23 g の  $\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  と、 81.25 g の  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  を投入して、70℃の環流下で1時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。このアルコキシド溶液に14.5 g の脱イオン水を添加し、70℃で3時間環流して加水分解・熟成を行った。

【0107】得られたゲルをアスピレータにて100℃で脱脂し、さらに窒素気流中300℃で脱脂した。そして空気中にて500℃で3時間熟成し、比較例14の触媒を調製した。この触媒の構成は、モル比で  $\text{Pt} : \text{Ba} : \text{Mg} : \text{Al} : \text{O} = 0.009664 : 0.04252 : 0.9961 : 2.000 : 4.058$  であり、Ptの担持量は1.25重量%である。

(比較例15) 1000 g の2-プロパノールに 1.040 g の  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  と、 31.11 g の  $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  と、 136.3 g の  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  を投入して、70℃の環流下で1時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。このアルコキシド溶液に14.5 g の脱イオン水を添加し、70℃で3時間環流して加水分解・熟成を行った。

【0108】得られたゲルをアスピレータにて100℃で脱脂し、さらに窒素気流中300℃で脱脂した。そして空気中にて500℃で3時間熟成し、比較例15の触媒を調製した。この触媒の構成は、モル比で  $\text{Pt} : \text{Ba} : \text{Al} : \text{O} = 0.02379 : 1.095 : 6.000 : 10.14$  であり、Ptの担持量は1.25重量%である。

(比較例16) 1000 g の2-プロパノールに0.9409 g の  $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  と、 5.566 g の  $\text{Sr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  と、 24.83 g の  $\text{Mg}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  と、 79.09 g の  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  を投入して、70℃の環流下で1時間攪拌してアルコキシド溶液を調製した。このアルコキシド溶液に14.1 g の脱イオン水を添加し、70℃で3時間環流して加水分解・熟成を行った。

【0109】得られたゲルをアスピレータにて100℃で脱脂し、さらに窒素気流中300℃で脱脂した。そして空気中にて500℃で3時間熟成し、比較例16の触媒を調製した。この触媒の構成は、モル比で  $\text{Ir} : \text{Sr} : \text{Mg} : \text{Al} : \text{O} = 0.009927 : 0.13971 : 0.900 : 2.000 : 4.0596$  であり、Irの担持量は1.23重量%である。

<試験・評価>実施例21～29及び比較例10～16の触媒を、常温静水圧プレス(CIP)によって加圧後粉碎し、1.0～1.7mmのペレット状に成形した。それぞれのペレット触媒を常圧流通式の耐久試験装置に配置し、空燃比(A/F)=14のリッチモデルガスとA/F=16のリーンモデルガスを、触媒入りガス温度1000℃でそれぞれ1分間ずつ交互に5時間流す耐久処理を行った。

【0110】耐久処理後の各ペレット触媒2.0gを常温流通式反応装置に配置し、ストイキ相当のモデルガスを5L/分の流量で流しながら室温から500℃まで20℃/分の速度で昇温した。昇温時におけるHCとNOの浄化率を略連続的に測定し、50%浄化したときの温度を求めた。結果を表4に示す。

【0111】

【表4】

	組成 (モル数)	貴金属担持量 (重量%)	50%浄化温度	
			HC °C	NO °C
21	$\text{Pt}(0.009664)-\text{Ba}(0.04252)-\text{Mg}(0.9961)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.058)$	1.25	274	275
22	$\text{Rh}(0.009664)-\text{Ba}(0.04252)-\text{Mg}(0.9961)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.058)$	0.65	303	297
23	$\text{Pd}(0.009664)-\text{Ba}(0.04252)-\text{Mg}(0.9961)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.058)$	0.69	326	361
24	$\text{Pt}(0.01439)-\text{Sr}(0.7917)-\text{Mg}(0.9280)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.749)$	1.25	281	280
25	$\text{Pt}(0.06365)-\text{Ba}(0.9745)-\text{Sr}(0.2801)-\text{Al}(12.00)-\text{O}(19.38)$	1.25	286	289
26	$\text{Pt}(0.02379)-\text{Ba}(1.095)-\text{Al}(6.000)-\text{O}(10.14)$	1.25	302	306
27	$[\text{Pt}(0.009634)-\text{Ba}(0.03853)-\text{O}(0.0578)]/\text{Mg}(1.000)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.000)$	1.25	290	294
28	$[\text{Pt}(0.01040)-\text{Ba}(0.04160)-\text{O}(0.06239)]/\text{Ba}(0.100)-\text{Mg}(0.900)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.000)$	1.25	278	279
29	$[\text{Ir}(0.009927)-\text{Sr}(0.03971)-\text{O}(0.05956)]/\text{Sr}(0.100)-\text{Mg}(0.900)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.000)$	1.23	304	313
9	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.25	332	330
10	$\text{Pt} \cdot \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.91/0.18	314	307
11	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.66	322	313
12	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.68	368	386
13	$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.23	341	348
14	$\text{Pt}(0.009664)-\text{Ba}(0.04252)-\text{Mg}(0.9961)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.058)\text{alkoxide}$	1.25	317	322
15	$\text{Pt}(0.02379)-\text{Ba}(1.095)-\text{Al}(6.000)-\text{O}(10.14)\text{alkoxide}$	1.25	326	329
16	$\text{Ir}(0.009927)-\text{Sr}(0.13971)-\text{Mg}(0.900)-\text{Al}(2.000)-\text{O}(4.0596)\text{alkoxide}$	1.23	330	343

【0112】表4より、貴金属の種類が同一で担持量がほぼ同じもののどうしを比較すると、表5に示すことが明らかとなる。

【0113】

【表5】

耐久処理後の浄化性能	
実施例21, 24, 25, 26, 27, 28 > 比較例 9	
実施例22	> 比較例11
実施例23	> 比較例12
実施例29	> 比較例13

すなわち、実施例の触媒は比較例に比べて耐久処理後の浄化性能に優れていることが明らかであり、これはW/Oエマルジョンを噴霧燃焼して製造された複合酸化物を用いたことによるものであることが明らかである。

【0114】また表4より、表6に示すように評価される。

【0115】

【表6】

耐久処理後の浄化性能	
実施例21 > 比較例14	
実施例26 > 比較例15	
実施例29 > 比較例16	

すなわち組成が同一のものどうしを比較しても、実施例の触媒は比較例に比べて耐久処理後の浄化性能に優れている。これは比較例の触媒粉末は中空状であるのに対し実施例の触媒は中空状であるために比表面積が大きいことに起因し、実施例ではW/Oエマルジョンを噴霧燃焼して製造された複合酸化物を用いたことに起因していることが明らかである。

【0116】

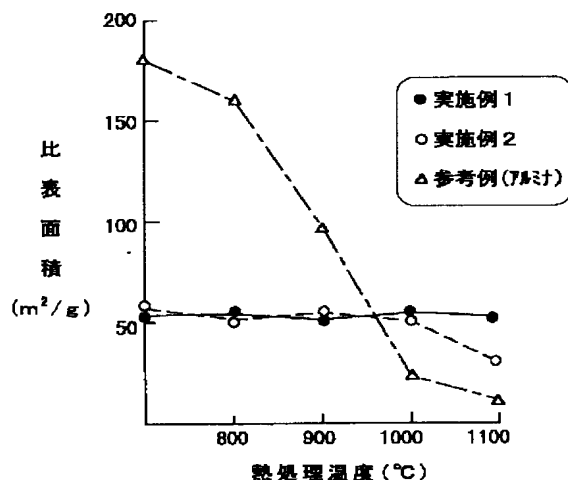
\* 【発明の効果】すなわち本発明の触媒担体及び触媒は、アルコキシドを用いることなく低コストで合成できるため、安価となる。また本発明の触媒担体及び触媒は、W/O型エマルジョンの噴霧燃焼法で合成されるため、エマルジョンの分散粒子径をある程度以上大きくすることにより中空状とすることができる。このため、触媒担体及び触媒粒子の径が大きくても高比表面積を実現することができる。そして一次粒子径が大きいため高温でも粒成長しにくく、高温耐久試験後にも高活性を維持することができる。

【0117】さらに、W/O型エマルジョンの噴霧燃焼法では、2種以上の金属元素が混合された混合溶液が短時間で非晶質の複合酸化物となる。したがって、2種以上の金属元素が高分散状態で存在するため安定性が高い。また貴金属を複合化することにより貴金属は高分散状態で存在し、かつ高温時における貴金属の粒成長が抑制され、さらに助金属元素の複合化により貴金属の分散性が一層向上する。したがって耐久試験後にも高い浄化活性を維持することができる。

【0118】そして助金属元素にアルカリ土類金属又は希土類元素を用いれば、高分散で存在するため硫黄被毒を受けても凝集した硫酸塩になりにくく硫黄被毒が抑制されるため、NO<sub>x</sub>吸蔵能及びNO<sub>x</sub>浄化能の耐久性に優れる。また本発明の触媒担体に本発明にいう構造体を持持した触媒では、触媒担体と構造体とが反応しにくいので、高温でも安定した触媒となり耐熱性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、実施例2及び参考例の粉末の熱処理温度と比表面積との関係を示すグラフである。



【図1】

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>		識別記号	F I	
B 0 1 J	23/38		B 0 1 J	23/42 A
	23/42			23/46 3 1 1 A
	23/46	3 1 1		23/54 A
	23/54			23/89 A
	23/63			32/00
	23/652			35/08 A
	23/89			37/00 B
	32/00		B 0 1 D	53/36 1 0 2 B
	35/08		B 0 1 J	23/56 3 0 1 A
	37/00			23/64 1 0 3 A
(72) 発明者	辻 慎二		(72) 発明者	三好 直人
	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地	トヨタ自動車株式会社内		愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
				トヨタ自動車株式会社内
(72) 発明者	杉山 雅彦		(72) 発明者	谷 孝夫
	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地	トヨタ自動車株式会社内		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地
				の 1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者	久野 央志		(72) 発明者	鷹取 一雅
	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地	トヨタ自動車株式会社内		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地
				の 1 株式会社豊田中央研究所内
			(72) 発明者	神谷 信雄
				愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地
				の 1 株式会社豊田中央研究所内